

Pengaruh Kecepatan Pendinginan Terhadap Perubahan Volume Leburan Polymer Crystalline dan Non-Crystalline

Mohammad Fahrurrozi, R.
Jurusan Teknik Kirnia Fakultas Teknik UGM
Bagus Senowulung dan Moristanto
Lulusan S1 Jurusan Teknik Kimia, UGM

Abstract

The study was directed to develop a method to predict the influence of the rate of cooling to the degree of crystallinity (DOC) and volume change of crystalline polymers. Crystalline polymer melts exhibit volume shrinkage on cooling below melting point due to crystallization. Crystallization and volume shrinkage will proceed with various rate as long as the temperature is above the glass transition temperature. DOC achieved by polymer is not only determined by the inherent crystallinity of the polymer but also influenced by the rate of cooling. On fast cooling, inherently crystalline polymer may have zero DOC. This incompletely crystallized polymer will crystallize and experience volume shrinkages on prolonged usage at temperatures above glass transition temperature. A mathematical model and a kinetic model of crystallization based on modification of Avrami equation were solved simultaneously to give temperature and DOC distributions as functions of time for various rate of cooling. Rate of cooling was varied by changing the water bath temperature. Laboratory measurement was done to verify the predicted temperature profile and average degree of crystallinity. The simulated temperature profiles as well as average degree of crystallinities give good agreement with experimental results.

Keywords: *polymer, degree of crystallinity, cooling, melting point, crystallization, volume shrinkage, molding*

Pendahuluan

Plastik merupakan bahan baku yang sangat cocok untuk produksi massal peralatan seperti panel kendaraan dan casing alat-alat elektronika dengan cara mencetak (Lindsay, 1993). Tahapan proses pencetakan (molding) plastik diawali dengan memanaskan bijih plastik (baru atau hasil recycle) di atas titik leburnya (melting point) sehingga menjadi leburan plastik yang bisa dialirkan. Kemudian leburan plastik berupa cairan viskous diinjeksikan ke dalam cetakan (mold) dengan tekanan tinggi. Setelah barang cukup dingin dan secara mekanis cukup kuat akan dikeluarkan dari mold (demolding).

Dalam proses pendinginan leburan plastik akan mengalami perubahan dari cairan kental (viscous fluid) menjadi padatan amorph atau crystalline, tergantung sifat kimia molekul polimer plastik dan kecepatan pendinginannya.

Pada saat pemadatan plastik akan mengalami perubahan densitas. *Crystalline polymer* akan mengalami penyusutan volume lebih besar dari *amorph plastics* karena dalam susunan kristal molekul-molekul bisa tersusun lebih rapat daripada pada susunan amorph. Penyusutan volume ini akan menurunkan akurasi ukuran barang yang dicetak dari crystalline polimer. Untuk mengurangi penyusutan volume ini sering ditambahkan bahan pengisi ke dalam polimer (Collier, 1996). Akan tetapi dengan penambahan filler, kemampuan polimer untuk didaur ulang (*recycle*) akan turun.

Kecepatan pendinginan akan mempengaruhi derajat kekristalan plastik crystalline. Plastik yang secara teoritis dapat membentuk padatan kristal belum tentu membentuk padatan kristal bila proses pendinginannya terlalu cepat sehingga tidak tersedia waktu yang cukup bagi makrome-

lekul plastik untuk menyusun diri rnembentuk susunan kristal. Akan tetapi dalam industri pencetakan plastik (molding) diinginkan tiap tahapan proses berlangsung dalam waktu yang sesingkat mungkin. Untuk bisa rnerancang ukuran hasil cetakan dengan akurat diperlukan metoda untuk memprediksi perubahan volume objek plastik pada saat pendinginan.

Para peneliti telah banyak melakukan studi mengenai pengaruh kecepatan perubahan suhu terhadap derajat kekristalan polimer pada proses pemadatan sampel dengan suhu seragam (isothermal). Pada proses sebenarnya, terutama pada bahan plastik yang cukup tebal (beberapa cm), suhu bahan tidak seragam sehingga pengaruh kecepatan transfer panas dalam bahan terhadap proses pembentukan kristal perlu diperhitungkan.

Dalam studi ini, proses penradatan bahan plastik dilakukan dengan kondisi yang mendekati keadaan yang sebenarnya, yakni suhu barang plastik tidak seragam.

Tujuan dari studi ini adalah untuk mempelajari pengaruh kecepatan pendinginan terhadap tingkat kekristalan barang plastik dan memodelkan proses kecepatan transfer panas dalam leburan plastik yang mengalami kristalisasi dan pemadatan. Dengan diketahuinya pengaruh kecepatan perpindahan panas terhadap proses pemadatan barang plastik, maka dapat dirancang kecepatan pendinginan yang sesingkat mungkin untuk mendapatkan tingkat kekristalan barang plastik yang dikehendaki.

Pada bagian eksperimen dari studi ini digunakan polimer uystalline polypropylene (PP) dan prolyethylene (PE). Sebagai pembanding untuk karakteristik pendinginan polymer crystalline tersebut juga dilakukan percobaan

pendinginan pada polimer *amorph* poly styrene (PS). Hasil pengukuran suhu dan derajat kekristalan sampel akan dibandingkan dengan hasil simulasi dengan model yang diusulkan.

Kinetika kristalisasi polimer banyak dimodelkan dengan persamaan Avrami (Progelhof dkk., 1993). Untuk kristalisasi pada kondisi isothermal, Avrami menggambarkan hubungan antara rasio perubahan volume dengan perubahan volume polimer *crystalline* terhadap waktu dengan persamaan:

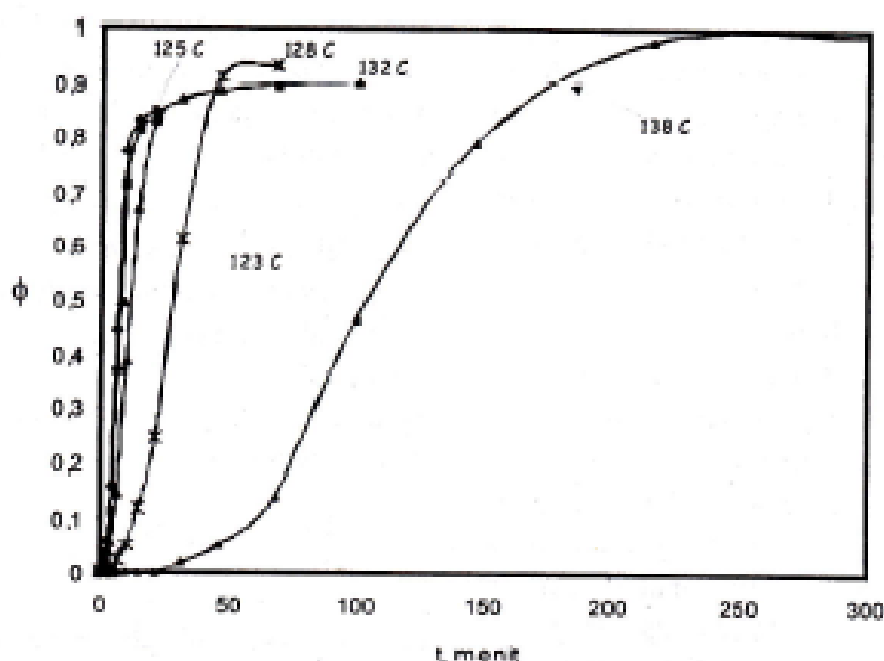
$$\frac{\Delta V}{\Delta V_{\infty}} = 1 - e^{-At^n} \quad (1)$$

dengan ΔV_{∞} adalah perubahan volume bila kristalisasi berjalan sempurna dan ΔV adalah perubahan volume hingga saat t dari mulai polimer ditahan pada suhu T . Dengan definisi di atas, maka persamaan Avrami juga dapat dituliskan:

$$\phi = 1 - e^{-At^n} \quad (2)$$

dengan ϕ adalah tingkat kekristalan (degree of crsyallization). Contoh data ϕ sebagai fungsi suhu pada *isothermal crystallization* pada berbagai suhu diperlihatkan pada Gambar 1.

Dalam pendinginan polimer yang sebenarnya, kritalisasi tidak langsung terjadi begitu suhu polimer mencapai suhu peleburan (melting point). Waktu tunggu sebelum terjadi kristalisasi ini biasa disebut *induction time*. Fenomena *induction time* hanya dikenal dalam kristalisasi makromolekul seperti polimer. *Induction time* merupakan parameter kristalisasi yang dipengaruhi suhu (Progelhof, 1993).



Gambar 1. Degree of Crystallinity Polipropylene sebagai Fungsi Waktu pada Berbagai Kristalisasi Isotermal (Progelhof dan Throne, 1993).

Perubahan suhu sebuah sample polimer berbentuk silinder panjang dengan jari-jari R , dapat digambarkan dengan persamaan:

$$k \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + R_C \phi (-\Delta H_c) r = \rho C_p r \frac{\partial T}{\partial t} \quad \dots(3)$$

Dengan k adalah konduktivitas panas, ρ rapat massa, C_p adalah kapasitas panas, ΔH_c adalah panas laten kristalisasi dan R_C kecepatan perubahan tingkat kristalisasi polimer persatuan waktu.

Persamaan differensial di atas dapat diselesaikan dengan kondisi-kondisi batas:

$$\text{Pada } t = 0 : T = T_0$$

$$\text{Di } r = 0 : T = \text{tertentu atau } \frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

$$\text{Di } r = R : -k \frac{\partial T}{\partial r} = h(T|_R - T_C)$$

Dengan adanya fenomena *induction time* pada kristalisasi polimer maka diusulkan untuk memodifikasi persamaan Avrami (Avrami equation/AE) menjadi *modified Avrami equation* (MAE) sebagai:

$$\text{Untuk } t < \tau : \phi = 0 \quad (4-a)$$

$$\text{Untuk } t > \tau : \phi = 1 - e^{-A(t-\tau)^n} \quad (4-b)$$

Untuk mendapatkan kecepatan perubahan *degree of crystallinity* (DOC) model MAE di atas dapat

diturunkan terhadap waktu sehingga akan diperoleh persamaan:

$$\text{Untuk } t < \tau : \frac{d\phi}{dt} = 0 \quad (5-a)$$

$$\text{Untuk } t \geq \tau : \frac{d\phi}{dt} = A.n.(t-\tau)^{n-1} e^{-A(t-\tau)^n} \quad \dots(5-b)$$

Tentunya dalam keadaan apapun DOC tidak pernah melebihi 1, maka untuk itu perlu ditambahkan batasan pada persamaan di atas:

$$0 \leq \phi \leq 1 \quad (6)$$

Model ini bisa diselesaikan secara numeris untuk mendapatkan distribusi suhu dan DOC sampai sebagai fungsi waktu.

Kendala terbesar yang perlu dihadapi dalam penyelesaian model di atas adalah langkanya data-data kinetik semacam τ , n dan A . Ketiganya merupakan fungsi suhu. Dalam studi ini nilai ketiga parameter tersebut akan diperoleh dari analisa data-data kristalisasi yang ada di pustaka.

Tingkat kekristalan rata-rata dari sample dapat dihitung dengan persamaan:

$$\bar{X} = \frac{\int_0^R X.r.dr}{\pi R^2} \quad (7)$$

Validasi hasil prediksi di atas dapat dilakukan dengan penentuan DOC sampel dengan DSC atau dengan penentuan density.

Cara Penelitian

Bahan

Untuk membandingkan hasil simulasi dengan data eksperimen, pengukuran profile suhu di laboratorium dilakukan dengan menggunakan sampel berbentuk silinder (Fahrurrozi, 2001). Polimer polipropilene (PP) grade teknis diperoleh dari PT. Tripolyta Indonesia, Cilegon. *Linear low density polyethylene* (LLDPE) grade teknis diperoleh dari PT. Chandra Asri Variasi Cilegon, sedangkan Polistiren (PS) grade teknis diperoleh dari PT Supratik Suryamas. Semua polimer diperoleh dari sumbernya dalam bentuk pellet. PP, LLDPE dan PS banyak digunakan secara komersial untuk pembuatan alat-alat rumah tangga dan laboratorium (Thedinger, 2002). Polipropilen ini memiliki densitas antara 0,931 (*crystalline*) – 0,8 (*amorph*), *glass transition* (T_g) sekitar -18°C dan *melting point* (T_m) sekitar 171°C (*isotatic*). PE diproduksi dengan berbagai grade mulai low density PE (LDPE), high density PE (HDPE) dan linier low density PE (LLDPE). Polistiren (PS) adalah polimer linier yang diproduksi dengan berbagai grade untuk berbagai keperluan mulai *styro foam cup* (wadah minum), busa hingga untuk *casing* (wadah) barang-barang elektronik seperti TV dan komputer. Polistiren memiliki densitas antara 1,04 (*amorph*) – 1,11 (*crystalline*), *glass transition* (T_g) $80,9^{\circ}\text{C}$ (Rosato dan Rosato, 1990).

Prosedur penelitian

Sampel leburan masing-masing plastik berbentuk silinder dengan berbagai diameter dibuat dengan menggunakan alat yang telah dirancang khusus (Fahrurrozi, 2001). Kecepatan pendinginan dijalankan dengan mengubah-ubah suhu *waterbath*. Percobaan dilakukan dengan kisaran *waterbath* dari 0°C hingga sekitar 100°C . Perubahan suhu bahan diamati dengan menggunakan termokopel yang dipasang pada posisi tertentu.

Tingkat kekristalan ditentukan dengan pengukuran rapat massa sampel polimer, rapat massa sampel dengan tingkat kekristalan 100 % dan rapat massa sampel *amorph* (Macrogaleria, 2001). Metoda ini didasarkan pada prinsip perubahan volume sampel kristal berbanding lurus dengan tingkat kekristalan polimer.

$$\Delta V_{\text{actual}} = \overline{X_c} \Delta V_{\infty} \quad (8)$$

Dengan $\overline{X_c}$ adalah tingkat kekristalan rata-rata dan ΔV_{∞} adalah perubahan volume maksimal yang mungkin dicapai oleh polimer pada saat sampel mencapai 100% *crystalline* dibanding dengan volume polimer pada keadaan *amorph*. Misalkan rapat massa polimer *crystalline* adalah ρ_c , dan rapat massa polimer *amorph* adalah ρ_a , sedangkan rapat massa sampel polimer yang diperoleh dari suatu proses adalah ρ , maka tingkat kekristalan sampel dapat ditentukan dengan persamaan:

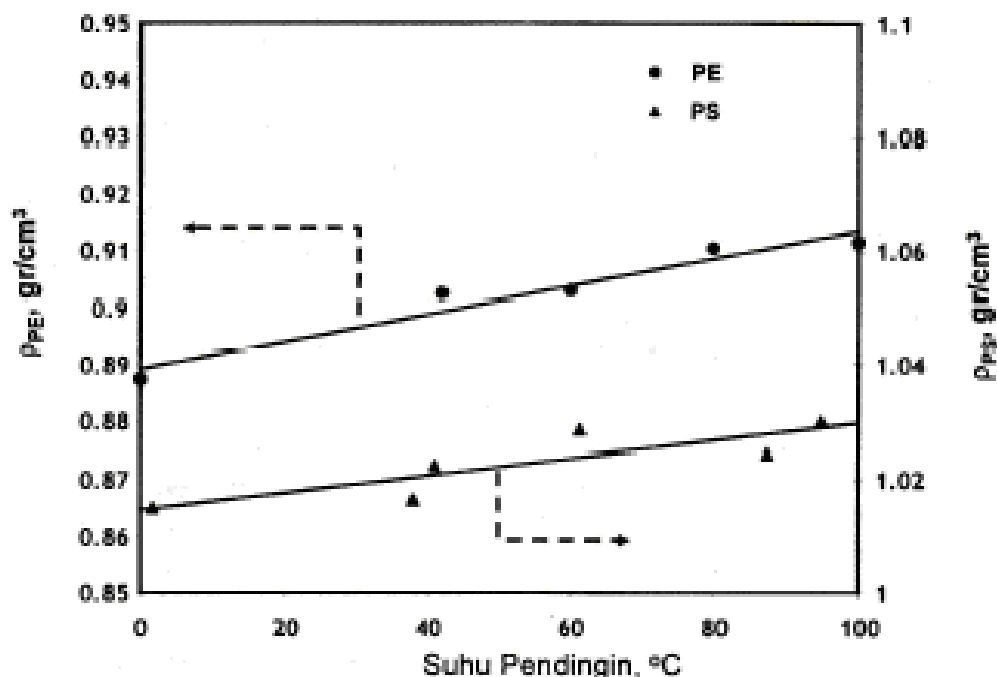
$$X = \frac{\left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho} \right)}{\left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_c} \right)} \quad (9)$$

Penentuan rapat massa polimer dapat dilakukan dengan metoda penimbangan picnometer dan cairan (Macrogalleria, 2001). Rapat massa sampel *crystalline* (ρ_c) diperoleh dari pengukuran rapat massa yang didinginkan secara perlahan (Fahrurrozi, 2001) sedangkan rapat massa sampel *amorph* (ρ_a) diperoleh dengan penentuan rapat massa sampel yang didinginkan sangat cepat (*quenching*) dengan pendingin air es.

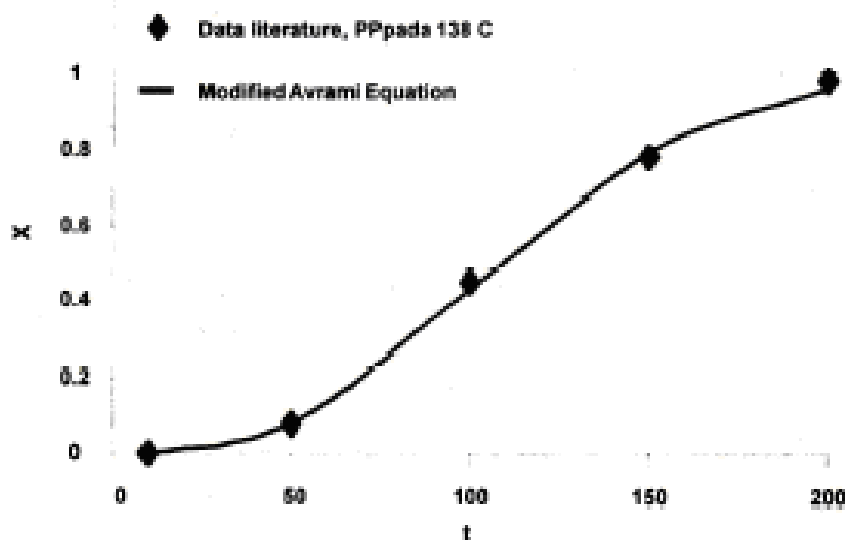
Hasil dan Pembahasan

Hubungan antara rapat massa sampel dengan suhu pendingin

Dalam percobaan ini kecepatan pendinginan divariasi dengan mengubah-ubah suhu dan jenis pendingin. Rapat massa sampel polimer semakin tinggi pada suhu pendingin yang semakin tinggi, seperti diperlihatkan pada Gambar 2 dan 3. Pada kecepatan pendinginan yang lebih lambat maka molekul – molekul polimer tersebut mempunyai waktu yang cukup untuk menyusun diri sehingga menghasilkan struktur molekul yang lebih rapat



Gambar 2 Hubungan Densitas Akhir Sampel dengan Suhu Pendingin (air) Untuk Sampel Polietilena dan Polistirena



Gambar 3. Hasil Fitting Data Kristalisasi Isotermal dan Modified Avrami Equation

Model kinetika kristalisasi

Data kinetika kristalisasi polypropilene diperoleh dari *fitting* data pada Gambar 1 dengan model *modified Avrami equation*. Tipikal hasil *fitting* ditunjukkan pada Gambar 3 untuk data kristalisasi pada suhu 132 °C. *Fitting* dijalankan dengan minimasi *sum of square error* dari selisih antara DOC data dengan DOC dari model. Terlihat bahwa model MAE dapat mendekati data eksperimen dengan cukup baik.

Hasil perhitungan parameter untuk model MAE diberikan pada daftar I. Dari daftar I terlihat bahwa nilai dari parameter model Avrami dipengaruhi oleh suhu. Sebagai langkah awal hubungan antara parameter-parameter MAE tersebut dengan suhu akan didekati dengan polinomial. Untuk keperluan simulasi pada suhu di luar kisaran data di atas, nilai parameter-parameter tersebut harus diekstrapolasi hingga suhu simulasi.

Daftar I. Hasil *Fitting* Parameter Modified Avrami Model untuk Polyethhtelene Berdasarkan Data dari Progehof (1993)

T, °C	A	n	τ , menit
138	0,0000122	2,3767	8,45
135	0,000262	2,0	5,0
132	0,0436	0,9918	8,8945
128	0,014152	1,77063	2,7
125	0,3854	0,55078	4,854
123	0,4941	0,49062	4,855

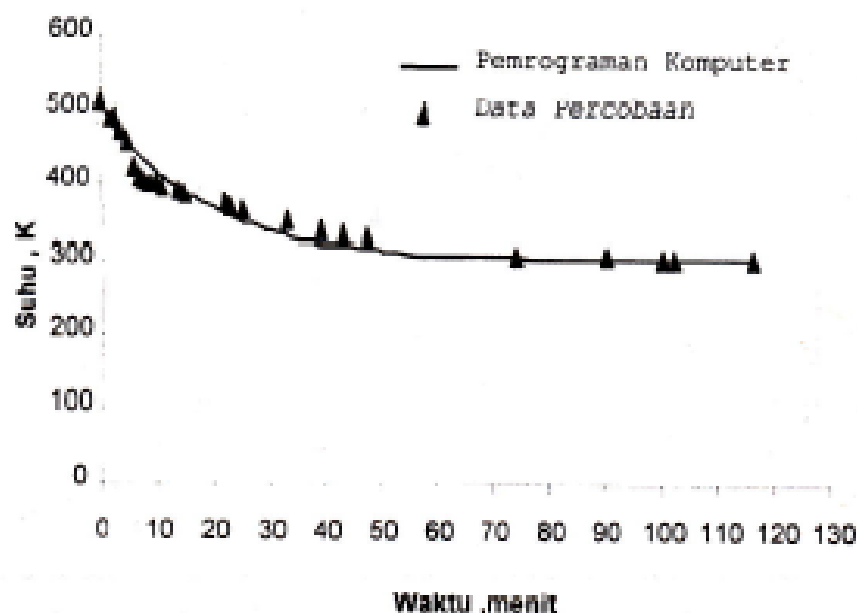
Simulasi untuk kristalisasi non-isothermal pada proses pendinginan

Persamaan (3) diselesaikan dengan metoda finite difference secara iteratif karena adanya fungsi suhu non-linier pada kecepatan perubahan DOC. Simulasi dijalankan untuk sampel berupa leburan polipropilene dengan jari-jari 1,4 cm dan panjang sekitar 15 cm. Karena aspek rasio cukup besar maka variasi suhu hanya dianggap ke arah r. Tipikal hasil pengukuran suhu sampel dan hasil simulasi untuk diperlihatkan Gambar 4.

Gambar 4 memperlihatkan kesesuaian yang baik secara kualitatif antara suhu hasil simulasi

dan pengukuran laboratorium. Diharapkan kesesuaian kuantitatif yang baik dapat diperoleh bila data kinetik kristalisasi tersedia untuk kisaran suhu yang lebih luas. Perlu dicatat di sini data kinetik yang digunakan untuk *fitting* model modified avrami equation hanya untuk kisaran suhu yang sangat sempit (antara 123 °C sampai dengan 138 °C).

Gambar 5 memperlihatkan hasil simulasi perubahan DOC sampel PP untuk pendinginan dengan udara pada suhu 28,9 °C. Terlihat pada Gambar 5 bahwa tingkat kekrystalan rerata akhir sampel sekitar 75 %. Nilai DOC ini mempunyai kesesuaian cukup bagus bila dibandingkan dengan hasil pengukuran DOC di laboratorium yang diperlihatkan pada daftar II. Gambar 6 memperlihatkan distribusi DOC sampel pada akhir proses pendinginan. Dari Gambar 6 terlihat bahwa DOC sampel tidak seragam tetapi bagian yang lebih dalam cenderung memiliki DOC lebih tinggi daripada bagian luar sampel yang mengalami pendinginan lebih cepat karena bersentuhan langsung dengan fluida pendingin.



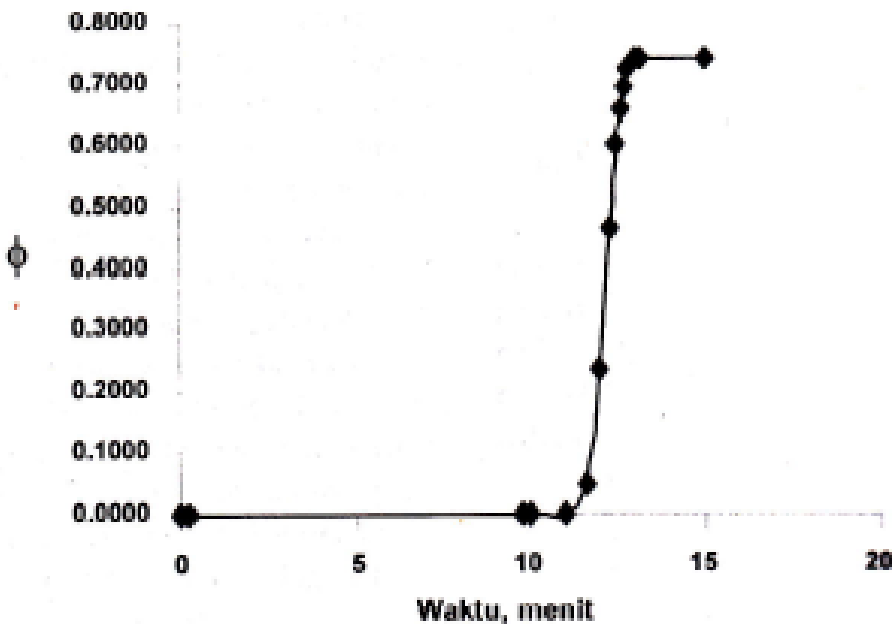
Gambar 4. Perbandingan Profile Suhu Hasil Simulasi dan Pengukuran pada Pusat Sumbu Silinder PP dengan Pendingin Udara pada 28,9 °C

Data lain untuk pengukuran DOC sampel PP dan PE pada proses pendinginan dengan pendingin air diperlihatkan pada Daftar II dan III. Daftar II dan III memperlihatkan bahwa semakin

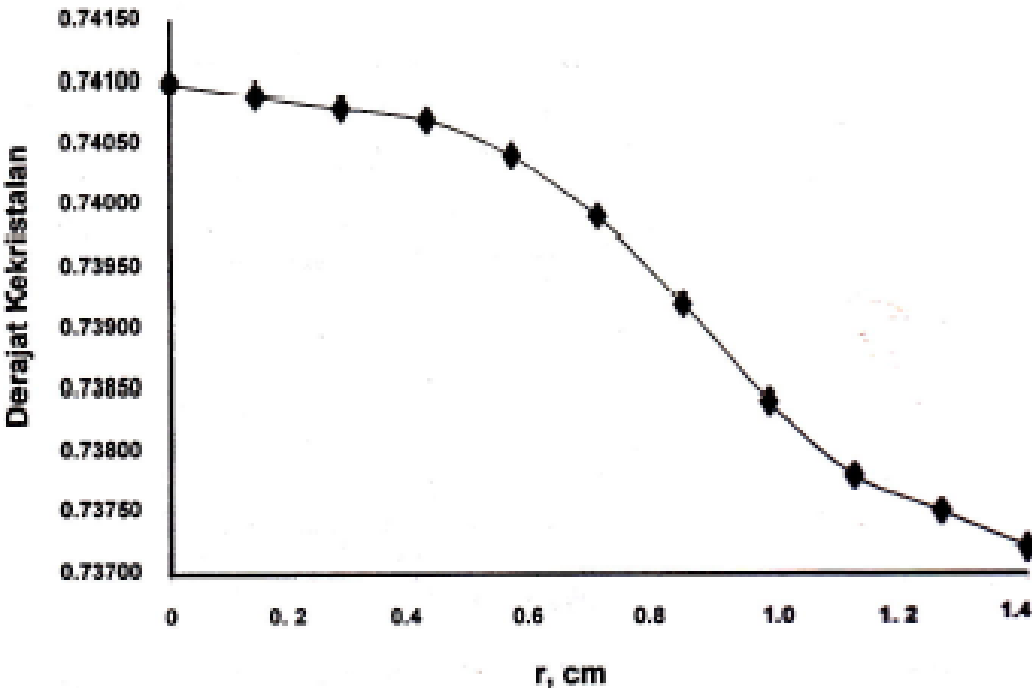
cepat pendinginan (suhu *water bath* lebih rendah) maka akan memberikan sampel dengan DOC yang lebih rendah. Meskipun secara kualitatif hasil pengukuran dan simulasi menunjukkan

kecenderungan yang sama, namun secara kuantitatif masih menunjukkan perbedaan yang cukup signifikan terutama pada suhu pendingin yang rendah (kecepatan pendinginan yang tinggi). Meskipun pada suhu rendah kristalisasi sangat lambat akan tetapi tidak benar-benar berhenti selama suhu sampel masih di atas suhu transisi

glas (T_g). Untuk PP suhu ini adalah sekitar -10°C . Hasil pengukuran laboratorium yang menunjukkan nilai DOC 0 % pada suhu air pendingin 0°C kemungkinan karena keterbatasan metoda penentuan density untuk mendeteksi perubahan density sampel yang sangat kecil pada suhu pendingin yang rendah.



Gambar 5. Hasil Perhitungan DOC Rerata dari Simulasi Profile Suhu Silinder PP dengan Pendingin Udara pada $28,9^{\circ}\text{C}$



Gambar 6. Derajat Kekristalan PP Sebagai Fungsi Posisi Pada Akhir Proses Pendinginan dengan Pendingin Udara dengan Suhu $28,9^{\circ}\text{C}$

Daftar II

Perbandingan Derajat Kekristalan antara Hasil Percobaan dan Hasil Penyelesaian Numeris Pada Polipropilen

No	Suhu, °C	Data Percobaan, %	Hasil Penyelesaian Numeris, %
1	1	0	20,57
2	47	5,4055748	28,22
3	81	60,406953	55,04
4	98	59,076424	63,54
5	28,9 (udara)	64,776979	73,88

Daftar III

Perbandingan Derajat Kekristalan antara Hasil Percobaan dan Hasil Pemodelan Pada Polietilen

No	Suhu	Data Percobaan	Hasil Penyelesaian Numeris, %
1	0	25.2974	12.4
2	42	36.2848	15.371
3	60	36.3482	29.734
4	79.9	42.0586	51.1
5	28 (udara)	42.26997	52.96

Model yang diusulkan dapat menggambarkan profile suhu sampel polimer dengan baik namun memberikan kesalahan yang cukup signifikan dalam meramalkan DOC. Meskipun ada beberapa catatan penting, metoda yang diusulkan pada penelitian ini sangat menjanjikan sebagai alat perkiraan DOC bila didukung dengan model kinetika kristalisasi yang lebih akurat.

Kesimpulan dan Saran

Profile suhu polimer crystalline pada proses pendinginan dapat diramalkan dengan model matematis dengan bantuan *modified Avrami Equation* untuk memodelkan kinetika kristalisasinya. Kesesuaian hasil simulasi dengan data eksperimen cukup baik. Dengan hasil tersebut, maka

tingkat kekristalan polimer dapat diperkirakan secara teoritis dengan menghitung profile suhu polimer selama pendinginan. Agar perkiraan tingkat kekristalan cukup akurat diperlukan data kinetika kristalisasi polimer pada kisaran suhu yang lebih luas. Karena data semacam ini masih amat langka di pustaka, maka diperlukan penelitian lanjutan untuk mempelajari kintika kristalisasi polimer pada kondisi non-isothermal dengan kisaran suhu yang cukup luas.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada atas bantuan dana penelitian DPP.

Daftar Pustaka

Collier, J.R., M. Lu, M. Fahrurrozi, and B.J. Collier, Cellulosic Reinforcement in Reactive Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1423-1430 (1996).

Fahrurrozi, M, 2001, Pengaruh Kecepatan Pendinginan Terhadap Perubahan Volume Leburan Polymer Crystalline, Laporan Penelitian DPP Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada.

Lindsay, K.F., Automation of Preform Fabrication Makes SRIM Viable for Volume Parts, *Modern Plastics*, 70 (13), 48 (1993)

Macrogalleria , 2001, www.psrm.usm.edu

Progehof, R.C., and Throne, J.L., 1993, *Polymer Engineering Principles*, Carl Hanser Verlag, Munich.

Rosato, D.V. and Rosato D.V., 1990, *Plastics Processing Data Handbook*, pp. 22-34, Van Nostrand Reinhold, New York.

Thedinger, B., *Your Business Outlook — Appliance Market Will Outpace GDP*, *Plastics Technology*, September, 2002.

